

LAMINATED FILM AND ITS APPLICATION

Patent number: JP2001310428
Publication date: 2001-11-06
Inventor: UCHIDA TAKAAKI
Applicant: IDEMITSU PETROCHEMICAL CO
Classification:
- **international:** C08J5/18; B32B27/30; C08L23/06; C08L25/06; C08L25/10; C08L53/02; C08J5/18; B32B27/30; C08L23/00; C08L25/00; C08L53/00; (IPC1-7): B32B27/30; C08J5/18; C08L23/06; C08L25/06; C08L25/10; C08L53/02
- **european:**
Application number: JP20000131166 20000428
Priority number(s): JP20000131166 20000428

Report a data error here

Abstract of JP2001310428

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated film with excellent environmental adaptability, heat resistance and releasing properties and at the same time, with excellent mechanical physical properties such as toughness. **SOLUTION:** In the laminated film in which a layer A and a layer C are the surface layers and a layer B exists between both layers, each layer is constituted of each of the below described composition. The layer A comprises 90-100 mass % styrene polymer with syndiotactic structure and 0-10 mass % other thermoplastic resin, etc. The layer B comprises 30-90 mass % styrene polymer and 10-70 mass % other thermoplastic resin, etc. The layer C comprises 70-100 mass % styrene polymer with syndiotactic structure and 0-30 mass % other thermoplastic resin, etc.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-310428

(P2001-310428A)

(43) 公開日 平成13年11月6日 (2001.11.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームト* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	B 4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18	C E T	C 0 8 J 5/18	C E T 4 F 1 0 0
C 0 8 L 23/06		C 0 8 L 23/06	4 J 0 0 2
25/06		25/06	
25/10		25/10	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-131166(P2000-131166)

(22) 出願日 平成12年4月28日 (2000.4.28)

(71) 出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(72) 発明者 内田 隆明

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74) 代理人 100081765

弁理士 東平 正道

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層フィルムおよびその用途

(57) 【要約】

【課題】 環境適性、耐熱性、離型性が優れると共に靱性などの力学物性も同時に優れる積層フィルムを提供する。

【解決手段】 A層及びC層を表面層とし、両層の間にB層が存在する積層フィルムであって、各層が下記の組成で構成される。

A層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体90～100質量%、他の熱可塑性樹脂等0～10質量%。

各B層：スチレン系重合体30～90質量%、他の熱可塑性樹脂等10～70質量%。

C層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体70～100質量%、他の熱可塑性樹脂等0～30質量%。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する積層フィルムであって、該A層及びC層中のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の結晶化度が30%以上であるとともに、A、B、C各層が下記の組成で構成される積層フィルム。

A層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体90～100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～10質量%、並びに相溶化剤0～10質量%を含む層。

各B層：スチレン系重合体30～90質量%、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を10～70質量%、並びに相溶化剤0～30質量%を含む層。

C層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体70～100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～30質量%、並びに相溶化剤0～10質量%を含む層。

【請求項2】 B層の少なくとも1層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体30～70質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外のスチレン系重合体0～30質量%、ポリオレフィン系樹脂10～50質量%、熱可塑性エラストマー0～30質量%及び相溶化剤0～30質量%を含む請求項1に記載の積層フィルム。

【請求項3】 A層及びC層が共にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を95質量%以上含む層である請求項1又は2に記載の積層フィルム。

【請求項4】 各層の厚さの比、A層：全B層：C層が1～49：50～98：1～49である請求項1～3のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項5】 B層が、1層からなる請求項1～4のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項6】 積層フィルムの厚さが25～300μmである請求項1～5のいずれかに記載の積層フィルム。

【請求項7】 請求項1～6のいずれかに記載の積層フィルムからなる離型フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、積層フィルムに関し、詳しくは、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体（以下、「SPS」と略称することがある。）を含む層からなる積層フィルムであって、離型性及び韌性に優れるためプリント基板製造などに用いられる離型フィルムとして有用な積層フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】離型フィルムは、いわゆる「剥がれる機

能」を有するフィルムの総称であり、剥離フィルム、工程フィルム、包装フィルム等がある。ここで言う工程フィルムとは、プリント基板やICチップ（ウェハーモールド）、セラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等を製造する時、金属板同士や樹脂同士が接着してしまわないように、成形工程時に該金属板同士の間や樹脂同士の間に挟み込まれるフィルムをいう。このような工程フィルムには、離型性が優れると共に、工程中に受ける力に耐えるため韌性などの機械的強度が高いことが要求される。

【0003】従来、これらの工程フィルムとしては、テフロン（登録商標）（PTFE）等のフッ素樹脂系フィルムやポリ（4-メチルペンテン-1）フィルム、さらには二軸延伸ポリエチレンテレフタレート（PET）表層にシリコン系材料を塗布したフィルム等が用いられてきた。また、最近SPSを用いる離型フィルムが提案されている（特開平11-349703号公報、特開平2000-38464号公報）。しかしながら、フッ素樹脂系フィルムは焼却しにくいいため、使用済のものは産業廃棄物となり、仮に焼却した場合はフッ素含有ダイオキシンの発生が懸念される。またポリ（4-メチルペンテン-1）フィルムは耐熱性が十分ではなく、プリント基板製造時、ステンレス板との熱密着が生じてしまうという問題がある。また二軸延伸PETそのものだけでは、ぬれ指数が高いため離型性が不十分であり、PET表層にシリコン系材料を塗布したフィルムは、シリコンがプリント基板やセラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等に付着するという問題があった。一方、SPSを用いたフィルムは離型性には優れるものの、韌性などの力学物性が不十分であり、また、SPSと熱可塑性樹脂とを併用したフィルムは、離型性と力学物性の両者を同時に満足するものが得られず、いずれもプリント基板などの工程フィルムとしては不十分なものであった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記観点からなされたものであり、環境適性に優れた積層フィルムであって、耐熱性、離型性が優れると共に韌性などの力学物性も同時に優れる積層フィルムを提供することを目的とする。また、本発明は、離型性及び韌性などの力学物性が共に優れたプリント基板製造などに用いられる離型フィルムを提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、表面層はSPSを主成分とするフィルムであり、中間層に特定の熱可塑性樹脂などを一定量含むフィルムで構成される3層、又は3層以上の積層フィルムが本発明の目的を効果的に達成できることを見出し、本発明を完成したものである。即ち、本発明の要旨は以下の通りである。

〈1〉 A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する積層フィルムであって、該A層及びC層中のシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体の結晶化度が30%以上であるとともに、A、B、C各層が下記の組成で構成される積層フィルム。

A層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体90～100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～10質量%、並びに相溶化剤0～10質量%を含む層。

各B層：スチレン系重合体30～90質量%、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を10～70質量%、並びに相溶化剤0～30質量%を含む層。

C層：シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体70～100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～30質量%、並びに相溶化剤0～10質量%を含む層。

〈2〉 B層の少なくとも1層が、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体30～70質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外のスチレン系重合体0～30質量%、ポリオレフィン系樹脂10～50質量%、熱可塑性エラストマー0～30質量%及び相溶化剤0～30質量%を含む前記〈1〉に記載の積層フィルム。

〈3〉 A層及びC層が共にシンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を95質量%以上含む層である前記〈1〉又は〈2〉に記載の積層フィルム。

〈4〉 各層の厚さの比、A層：全B層：C層が1～49：50～98：1～49である前記〈1〉～〈3〉のいずれかに記載の積層フィルム。

〈5〉 B層が、1層からなる前記〈1〉～〈4〉のいずれかに記載の積層フィルム。

〈6〉 積層フィルムの厚さが25～300 μ mである前記〈1〉～〈5〉のいずれかに記載の積層フィルム。

〈7〉 前記〈1〉～〈6〉のいずれかに記載の積層フィルムからなる離型フィルム。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。本発明の積層フィルムは、それぞれ後述するA層、B層及びC層で構成され、A層及びC層を表面層とし、両表面層の間に1又は2層以上のB層が存在する積層フィルムである。以下、A層、B層及びC層の内容（組成）について説明する。

【0007】1. A層

本発明の積層フィルムを構成するA層は、SPSを90～100質量%、好ましくは95～100質量%含む層である。A層におけるSPSの割合が90質量%未満で

あると、積層フィルムの離型性が不十分になるからである。また、A層は、SPSを90～100質量%含むと共に、SPS以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0～10質量%、好ましくは0～5質量%含んでいてもよい。これを含むことによりフィルムの靱性などの力学物性が向上する。特に熱可塑性樹脂としてオレフィン系樹脂、中でもポリエチレンやポリプロピレンを用いた場合は、力学物性を高める上で有効である。この効果は、熱可塑性エラストマー、中でもスチレン系ゴム状弾性体を併用すると一層顕著となる。また、このA層には、相溶化剤を0～10質量%、好ましくは0～5質量%含有させてもよく、これによって力学物性をさらに高めることができ、その効果は熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーが存在する場合により大きくなる。A層は、以上の構成であるが、さらに、本発明の目的を阻害しない限り各種添加剤を配合することができる。以下、A層、C層に用いるSPS、SPS以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマー、相溶化剤及び各種添加剤について説明する。

【0008】(1-1) SPS

本発明に用いるSPSにおけるシンジオタクチック構造とは、立体化学構造がシンジオタクチック構造、即ち炭素-炭素結合から形成される主鎖に対して側鎖であるフェニル基が交互に反対方向に位置する立体構造を有するものであり、そのタクティシティーは同位体炭素による核磁気共鳴法 (^{13}C -NMR) により定量される。 ^{13}C -NMR法により測定されるタクティシティーは、連続する複数個の構成単位の存在割合、例えば2個の場合はダイアッド、3個の場合はトリアッド、5個の場合はペンタッドによって示することができるが、本発明に言うSPSとは、通常はラセミダイアッドで75%以上、好ましくは85%以上、若しくはラセミペンタッドで30%以上、好ましくは50%以上のシンジオタクティシティーを有するポリスチレン、ポリ(アルキルスチレン)、ポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)、ポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(ビニル安息香酸エステル)、これらの水素化重合体およびこれらの混合物、あるいはこれらを主成分とする共重合体を指称する。なお、ここでポリ(アルキルスチレン)としては、ポリ(メチルスチレン)、ポリ(エチルスチレン)、ポリ(イソピルスチレン)、ポリ(ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(フェニルスチレン)、ポリ(ビニルナフタレン)、ポリ(ビニルスチレン)などがあり、ポリ(ハロゲン化スチレン)としては、ポリ(クロロスチレン)、ポリ(ブロモスチレン)、ポリ(フルオロスチレン)などがある。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)としては、ポリ(クロロメチルスチレン)など、またポリ(アルコキシスチレン)としては、ポリ(メトキシスチレン)、ポリ(エトキシスチレン)などがある。

【0009】なお、これらのうち特に好ましいスチレン系重合体としては、ポリスチレン、ポリ(p-メチルスチレン)、ポリ(m-メチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)、ポリ(p-クロロスチレン)、ポリ(m-クロロスチレン)、ポリ(p-フルオロスチレン)、水素化ポリスチレン及びこれらの構造単位を含む共重合体が挙げられる。このようなSPSは、例えば不活性化水素溶媒中または溶媒の不存在下に、チタン化合物及び水とトリアルキルアルミニウムの縮合生成物を触媒として、スチレン系単量体(上記スチレン系重合体に対応する単量体)を重合することにより製造することができる(特開昭62-187708号公報)。また、ポリ(ハロゲン化アルキルスチレン)については特開平1-46912号公報、これらの水素化重合体は特開平1-178505号公報記載の方法などにより得ることができる。

【0010】更に、スチレン系共重合体におけるコモノマーとしては、上述の如きスチレン系重合体のモノマーのほか、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、オクテン等のオレフィンモノマー、ブタジエン、イソプレン等のジエンモノマー、環状ジエンモノマーやメタクリル酸メチル、無水マレイン酸、アクリロニトリル等の極性ビニルモノマー等をあげることができる。

【0011】特に、スチレン繰返し単位が80~100モル%、p-メチルスチレン繰返し単位が0~20モル%からなるスチレン系重合体が好ましく用いられる。また、このスチレン系重合体の分子量については特に制限はないが、質量平均分子量が50,000~500,000のものが好ましく、とりわけ150,000~300,000のものがさらに好ましい。ここで質量平均分子量が50,000未満であると、フィルムの力学物性が不十分になる場合がある。さらに、分子量分布についてはその広狭は制約がなく、様々なものを充当することが可能であるが、質量平均分子量(Mw)/数平均分子量(Mn)が1.0~3.0のものが好ましい。

【0012】(1-2) スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂

本発明で用いるシンジオタクチックポリスチレン以外の熱可塑性樹脂としては、直鎖状高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、高圧法低密度ポリエチレン、アイソタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ブロックポリプロピレン、ランダムポリプロピレン、ポリブテン、1,2-ポリブタジエン、ポリ4-メチルペンテン、環状ポリオレフィン及びこれらの共重合体に代表されるポリオレフィン系樹脂、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、HIPS、ABS、AS、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸・アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸・グリシジルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン

-アクリル酸・アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-フマル酸共重合体に代表されるポリスチレン系樹脂、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートをはじめとするポリエステル系樹脂、ポリアミド6、ポリアミド6,6をはじめとするポリアミド系樹脂、ポリフェニレンエーテル、PPS等公知のものから任意に選択して用いることができる。これら中でも、ポリオレフィン系樹脂、特にポリエチレンやポリプロピレンが好ましい。なお、これらの熱可塑性樹脂は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせ用いることができる。

【0013】(1-3) 熱可塑性エラストマー

本発明で用いる熱可塑性エラストマーの具体例としては、例えば、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポリイソブチレン、ネオプレン(登録商標)、ポリスルフィドゴム、チオコールゴム、アクリルゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム、エピクロロヒドリンゴム、及びスチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)などのスチレン系ゴム、さらにはエチレンプロピレンゴム(EPM)、エチレンプロピレンジエンゴム(EPDM)、直鎖状低密度ポリエチレン系エラストマー等のオレフィン系ゴム、あるいはブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアセリウム(GMA)、メチルメタクリレート-ブタジエン-スチレン-コアセリウム(MBS)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-スチレン-コアセリウム(MABS)、オクチルアクリレート-ブタジエン-スチレン-コアセリウム(MABS)、アルキルアクリレート-ブタジエン-アクリロニトリル-スチレン-コアセリウム(AABS)、ブタジエン-スチレン-コアセリウム(SBR)、メチルメタクリレート-ブチルアクリレート-シロキサンをはじめとするシロキサン含有コアセリウム等のコアセリウムタイプの粒子状弾性体、またはこれらを変性したゴム等が挙げられる。これらの中でも、スチレン系ゴムが特に好ましい。

【0014】(1-4) 相溶化剤

本発明で用いる相溶化剤とは、スチレン構造を含む共重合体であって、分子中にスチレン構造を40モル%以上、好ましくは50モル%以上含む重合体である。スチレン構造が40モル%未満の重合体は、いわゆるゴム状弾性体に該当し、SPSとSPS以外の熱可塑性樹脂や

熱可塑性エラストマーとの結びつきを高め、フィルムの力学物性を一層向上する本発明の相溶化剤の機能を果たせない。このような相溶化剤の具体例としては、例えばスチレン-ブタジエンブロック共重合体(SBR)、水素添加スチレン-ブタジエンブロック共重合体(SEB)、スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SBS)、水素添加スチレン-ブタジエン-スチレンブロック共重合体(SEBS)、スチレン-イソプレンブロック共重合体(SIR)、水素添加スチレン-イソプレンブロック共重合体(SEP)、スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SIS)、水素添加スチレン-イソプレン-スチレンブロック共重合体(SEPS)などが挙げられる。これらはいずれもスチレン構造を50モル%以上含む重合体である。

【0015】(1-5) 各種添加剤

① アンチブロッキング剤(AB剤)

アンチブロッキング剤としては、以下のような無機粒子又は有機粒子が挙げられる。無機粒子としては、IA族、IIA族、IVA族、VIA族、VIIA族、VIII族、IB族、IIB族、IIIB族、IVB族元素の酸化物、水酸化物、硫化物、窒素化物、ハロゲン化物、炭酸塩、硫酸塩、酢酸塩、燐酸塩、亜燐酸塩、有機カルボン酸塩、珪酸塩、チタン酸塩、硼酸塩及びそれらの含水化合物、それらを中心とする複合化合物及び天然鉱物粒子が挙げられる。

【0016】具体的には、弗化リチウム、ホウ砂(硼酸ナトリウム含水塩)等のIA族元素化合物、炭酸マグネシウム、燐酸マグネシウム、酸化マグネシウム(マグネシア)、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、弗化マグネシウム、チタン酸マグネシウム、珪酸マグネシウム、珪酸マグネシウム含水塩(タルク)、炭酸カルシウム、燐酸カルシウム、亜燐酸カルシウム、硫酸カルシウム(石膏)、酢酸カルシウム、テレフタル酸カルシウム、水酸化カルシウム、珪酸カルシウム、弗化カルシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、炭酸バリウム、燐酸バリウム、硫酸バリウム、亜硫酸バリウム等のIIA族元素化合物、二酸化チタン(チタニア)、一酸化チタン、窒化チタン、二酸化ジルコニウム(ジルコニア)、一酸化ジルコニウム等のIVA族元素化合物、二酸化モリブデン、三酸化モリブデン、硫化モリブデン等のVIA族元素化合物、塩化マンガン、酢酸マンガン等のVIIA族元素化合物、塩化コバルト、酢酸コバルト等のVIII族元素化合物、沃化第一銅等のIB族元素化合物、酸化亜鉛、酢酸亜鉛等のIIB族元素化合物、酸化アルミニウム(アルミナ)、水酸化アルミニウム、弗化アルミニウム、アルミナシリケート(珪酸アルミナ、カオリン、カオリナイト)等のIIIB族元素化合物、酸化珪素(シリカ、シリカゲル)、石墨、カーボン、グラファイト、ガラス等のIVB族元素化合物、カーナル石、カイナイト、雲母(マイカ、キンウンモ)、パイロース鉱

等の天然鉱物の粒子が挙げられる。

【0017】有機粒子としては、テフロン、メラミン系樹脂、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル系レジンシリコン及びおよびそれらの架橋体が挙げられる。

【0018】ここで、用いる無機粒子の平均粒径は0.1~10 μ m、添加量は0.01~15重量%が好ましい。なおこれらの無機充填材は一種のみを単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0019】② 酸化防止剤

酸化防止剤としてはリン系、フェノール系、イオウ系等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの酸化防止剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。さらに、好適に、2-[1-ヒドロキシ-3,5-ジ-*tert*-ベンチルフェニル]エチル-4,6-ジ-*tert*-ベンチルフェニルアクリレートも挙げられる。

【0020】③ 核剤

核剤としてはアルミニウムジ(p-*tert*-ブチルベンゾエート)をはじめとするカルボン酸の金属塩、メチレンビス(2,4-ジ-*tert*-ブチルフェノール)アシッドホスフェートナトリウムをはじめとするリン酸の金属塩、タルク、フタロシアニン誘導体等、公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの核剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

④ 可塑剤

可塑剤としてはポリエチレングリコール、ポリアミドオリゴマー、エチレンビスステアロアマイド、フタル酸エステル、ポリスチレンオリゴマー、ポリエチレンワックス、シリコンオイル等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの可塑剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0021】⑤ 離型剤

離型剤としてはポリエチレンワックス、シリコンオイル、長鎖カルボン酸、長鎖カルボン酸金属塩等公知のものから任意に選択して用いることができる。なお、これらの離型剤は一種のみを単独で、または、二種以上を組み合わせて用いることができる。

【0022】⑥ プロセスオイル

本発明においては、伸度の向上のために、さらに40℃での動粘度が15~600mm²/sであるプロセスオイルを配合することが好ましい。

【0023】プロセスオイルは油種により、パラフィン系オイル、ナフテン系オイル、アロマ系オイルに大別されるが、この中でもn-d-M法で算出されるパラフィン(直鎖)に関わる炭素数の全炭素数に対する百分率が60%以上のパラフィン系オイルが好ましい。

【0024】プロセスオイルの粘度としては、40℃で

の動粘度が $15\sim600\text{mm}^2/\text{s}$ が好ましく、 $15\sim500\text{mm}^2/\text{s}$ が更に好ましい。プロセスオイルの動粘度が $15\text{mm}^2/\text{s}$ 未満では伸度向上効果があるものの、沸点が低くSPSとの熔融混練、及び成形時に白煙、ガス焼け、ロール付着等の発生原因になる。また動粘度が $600\text{mm}^2/\text{s}$ を超えると、白煙ガス焼け等は抑制されるものの、伸度向上効果に乏しい。なおこれらのプロセスオイルは一種のみを単独で、又は二種以上を組み合わせ用いることができる。上記の各種添加量は、SPS、SPS以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー及び相溶化剤の合計100質量部に対して、必要に応じて好ましくは0~1.5質量部の範囲で配合すればよい。

【0025】2. 各B層

本発明の積層フィルムを構成する1層又は2層以上からなる各B層は、スチレン系重合体を30~90質量%、好ましくは35~80質量%、特に好ましくは40~70質量%含有する。B層のスチレン系重合体が30質量%未満であっても、90質量%を超えても、積層フィルムとして十分な力学物性が得られない。中間層に当たるB層は、主として、力学物性を高める機能を担っているからである。このスチレン系重合体としてはSPSが好ましく、またSPSとSPS以外のスチレン系重合体を併用してもよい。また、B層には、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を30~70質量%、好ましくは35~80質量%、特に好ましくは40~70質量%が含まれる。スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーが30質量%未満、及び70質量%を超えると、いずれも積層フィルムの力学物性が十分に高めることができず、本発明の目的を達成できない。これらの成分としては、熱可塑性樹脂としてオレフィン系樹脂、中でもポリエチレンやポリプロピレンを用いた場合は、力学物性を高める上で特に有効である。この効果は、熱可塑性エラストマー、中でもスチレン系ゴム状弾性体を併用すると一層顕著となる。また、このB層には、A層と同様に相溶化剤を0~30質量%、好ましくは0~20質量%含有させてもよく、これによって力学物性をさらに高めることができ、その効果は熱可塑性樹脂や熱可塑性エラストマーが存在する場合により大きくなる。

【0026】したがって、本発明においては、B層の少なくとも1層が、SPS30~70質量%、SPS以外のスチレン系重合体0~30質量%、ポリオレフィン系樹脂10~50質量%、熱可塑性エラストマー0~30質量%、好ましくは5~30質量%、及び相溶化剤B層0~30質量%であることが望ましい態様の1つである。このB層は、1層であってもよく、2層以上であってもよい。B層が2層以上存在する場合は、各層の組成は同一であってもよく、上記の範囲で異なってもよい。

い。

【0027】なお、B層も、A層の場合と同様に、SPS、SPS以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー及び相溶化剤の合計100質量部に対して、各種添加剤を好ましくは0~1.5質量部の範囲で配合してもよい。以下、スチレン系重合体、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、相溶化剤及び各種添加剤について説明する。

【0028】(2-1) スチレン系重合体

本発明のB層に用いるスチレン系重合体は、前記(1-1)で挙げたSPSのみならず、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、GPPS、HIPSなどシンジオタクチック構造を有しないスチレン系重合体も含まれる。これらのスチレン系重合体も、積層フィルムの力学物性を向上させ、耐熱性を維持できるため、B層の構成要素として使用できる。これらスチレン系重合体の中でも、耐熱性がより優れる点でSPSが特に好ましい。

【0029】(2-2) スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂

本発明のB層に用いるスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂等についても(1-2)SPS以外の熱可塑性樹脂で挙げたものと同様なものを使用できる。但し、スチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂には、(1-2)で挙げられた、アタクチックポリスチレン、アイソタクチックポリスチレン、HIPSは除かれる。また、(2-3)熱可塑性エラストマー、(2-4)相溶化剤及び(2-5)各種添加剤については、(1-3)~(1-5)で挙げたものと同様のものを使用できる。

【0030】3. C層

本発明のC層は、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体を70~100質量%、好ましくは95~100質量%、シンジオタクチック構造を有するスチレン系重合体以外の熱可塑性樹脂及び熱可塑性エラストマーから選ばれた1種又は2種以上を0~30質量%、好ましくは0~10質量%、特に好ましくは0~5質量%、並びに相溶化剤0~10質量%、好ましくは0~5質量%を含む層である。つまり、C層はA層とほぼ同様の組成を有する層である。しかし、層中に占めるSPSの割合が、A層では90質量%以上であるのに対しC層ではより広い範囲であって、70質量%以上であればよい。このSPSの配合割合が範囲が異なるのは、積層フィルムの表面層であるA層とC層のうち、少なくとも1層の離型性を極度に高く維持するためである。本発明の場合、A層がそれに該当するものである。したがって、A層とC層の両表面層とも離型性を高めて、SPSの割合が、共に95~100質量%である場合が好ましい態様の1つである。

【0031】4. 積層フィルム中のSPSの結晶化度

本発明に用いるフィルム中のA層及びC層中のSPSの

結晶化度については、30%以上であることが必要であり、さらに好ましくは45%以上、特に好ましくは50%以上である。結晶化度が30%未満のSPSでは、離型性が低下する。

【0032】5. 積層体フィルムの層構成

本発明の積層体フィルムは、A層、1層又は2層以上のB層及びC層であるが、積層体フィルムの製造工程を簡素化する上で、A、B、C層が各1層である3層の積層体フィルムが特に好ましい。この積層体フィルムの各層の厚みについては、A層とC層については5 μ m以上が好ましく、10 μ m以上がより好ましい。また、B層については、30 μ m以上がより好ましく、50 μ m以上がより好ましい。また、各層の層の厚さの比、A層：全B層：C層は、1～49：50～98：1～49が好ましく、さらには5～30：40～90：5～30、特に10～20：60～80：10～20が好ましい。このように中間のB層の割合を高くすることによって、B層に特に必要な機能や所望の他の機能を付加するための配合剤を加えることができ、積層体フィルムの機能を向上できる。また、積層体フィルム全体の厚みとしては、25～300 μ mが好ましく、さらには40～200 μ m、特に75～150 μ mが好ましい。

【0033】6. 積層体フィルムの製造方法

本発明にかかる積層体フィルムの製造方法は特に問わず、例えば、キャスト成形、インフレーション成形、二軸延伸成形等を用いることができる。さらには、これらの成形を行った後に、目的の結晶化度を得るために熱処理等を施してもよい。中でもフィルムの厚みの均一性を高め、生産性を重視する観点から、キャスト成形（3種3層フィルム用成型装置による共押し出し成形）によるのが好ましい。

【0034】7. 積層体フィルムの用途

本発明の積層体フィルムは、離型性及び機械的強度に優れるため、離型フィルムとして有用である。離型フィルムは、剥離フィルム、工程フィルム、包装フィルム等に大別されるのであるが、本発明にかかる離型フィルムは、これらのすべての該当するものである。即ち、剥離フィルムとしては、具体的には、例えば、粘着テープ、両面テープ、マスキングテープ、ラベル、シール、ステッカー等において用いられているものであり、或いは不織布等で作られた皮膚貼付用湿布剤の薬面に貼られているフィルムである。また工程フィルムとは、前述のように、プリント基板やICチップ（ウェハーモールド）、セラミックス電子部品、熱硬化性樹脂製品、化粧板等を製造する時、金属板同士や樹脂同士が接着してしまわないように、成形工程時に該金属板同士の間や樹脂同士の間に挟み込まれるフィルムをいい、特に積層板製造時、フレ

キシブルプリント基板製造時、先端複合材料製品製造時、スポーツ・レジャー用品製造時に好適に用いられるものである。積層板製造時に用いられる離型フィルムとは、具体的には、例えば、多層プリント基板を製造する際のプレス成形において、プリント基板とセパレータープレート又は他のプリント基板との間の接着を防止するために間に存在させるフィルムをいう。また、フレキシブルプリント基板製造時に用いられる離型フィルムとは、具体的には、例えば、電気製品における可動部分に組み込まれている変形可能なフレキシブルプリント基板の製造時、ベースフィルム上にエッチング等により形成された電気回路を保護するためのカバー樹脂を加熱プレスする際、このカバー樹脂を回路の凹凸部に密着させるためにカバー樹脂を包むように用いられるフィルムをいう。先端複合材料製品製造時に用いられる離型フィルムとは、例えば、ガラスクロス、炭素繊維又はアラミド繊維とエポキシ樹脂からなるプリプレグを硬化させて種々の製品を製造する際に用いられるフィルムをいう。スポーツ・レジャー用品製造時に用いられる離型フィルムとは、例えば、釣り竿、ゴルフクラブ・シャフト、ウィンドサーフィンボール等の製造において、ガラスクロス、炭素繊維、又はアラミド繊維とエポキシ樹脂からなるプリプレグを円筒状に巻き、その上にフィルム製のテープを巻き付けてオートクレーブ中で硬化させる際に用いられるフィルムである。

【0035】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例により何ら限定されるものではない。

〔物性評価方法〕

（1）結晶化度

フィルムを示差走査熱量計にて20℃/分の速度で昇温することにより測定して得た融解エンタルピー（ ΔH_f ）及び冷結晶化のエンタルピー（ ΔH_{Tcc} ）の値より、次式にて算出した。

$$\text{【0036】結晶化度（\%）} = 100 \times (\Delta H_f - \Delta H_{Tcc}) / 53 (\text{J/g})$$

（2）フィルムインパクト

東洋精機製作所製のフィルムインパクトテスター（振り子式）を用い、衝撃頭25.4cm（1インチ）にて測定した。

（3）離型性

図1に示すような構成下、180℃、4MPaの圧力で150分間プレスし、室温にて放冷し、ステンレス板及び酸化銅張板とのピール強度及びフィルム外観を測定した。

〔用いた原料〕

・SPS : シンジオタクチックポリスチレン
出光石油化学社製 ザレック

- T_m=270℃、MI=3 (300℃、1.2kgf)
- ・ LDPE : 低密度ポリエチレン
日本ユニカー社製 NUC-8042
 - ・ PP : ポリプロピレン
出光石油化学社製 IDEMITU PP E-185G
 - ・ SEBS : SEBSタイプエラストマー
クラレ社製 Septon 8006
 - ・ 相溶化剤 : SEBS
クラレ社製 Septon 8104

【0037】〔実施例1〕A層として、SPS100質量部に、酸化防止剤として、「Irganox1010」（チバガイギー社製）、「PEP36」（旭デンカ社製）、及び「スミライザーGS」（住友化学工業社製）をそれぞれ0.1質量部を配合し、B層としてSPS55質量%、LDPE15質量%、SEBS15質量%、相溶化剤15質量%、から成る組成物100質量部に、前記A層と同様の酸化防止剤を各0.1質量部配合し、C層として、A層と同様に、SPS100質量部に、前記酸化防止剤を各0.1質量部配合した。これらをそれぞれをドライブレンドし、65mmφ二軸押出機にて熔融混練して各ベレットを得た。これを50mmφ単

軸（フルフライトタイプスクリュウ）押出機に500mm幅のコートハンガーダイを取り付け、押出量20kg/hrにて300℃で共押出成形し、A層、B層及びC層が各々15μm、70μm、15μmで総厚みが100μmのフィルムを得た。このフィルムをテンターを用い、200℃にて30秒間連続して熱処理して実施例1の積層フィルムを得た。このフィルムについて、結晶化度、フィルムインパクト及び離型性を評価した。得られた結果を表1に示す。

【0038】

【表1】

材料組成																											
	A層										B層										フィルム厚み [μ]	層構成 A層/B層/C層の層数	SPS 結晶化度 [%]	フィルム酸化防止剤 40kg/cm ² , 150min	A層酸化防止剤 40kg/cm ² , 150min	フィルム酸化防止剤 40kg/cm ² , 150min	C層酸化防止剤 40kg/cm ² , 150min
	A層					B層					C層																
	SPS	LDPE	PP	SEBS	相溶化剤	SPS	LDPE	PP	SEBS	相溶化剤	SPS	LDPE	PP	SEBS	相溶化剤												
	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]	[wt%]												
実施例1	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	52	2200	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例2	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	85	5	0	5	5	54	2800	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例3	92	4	0	2	2	55	15	0	15	15	92	4	0	2	2	51	3600	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例4	92	0	4	2	2	55	15	0	15	15	92	0	4	2	2	50	3000	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例5	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	49	3000	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例6	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	56	2300	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例7	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	55	2500	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例8	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	53	1400	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例9	100	0	0	0	0	40	30	0	15	15	100	0	0	0	0	56	4400	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例10	100	0	0	0	0	40	30	0	15	15	100	0	0	0	0	52	5700	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例11	100	0	0	0	0	40	30	0	15	15	100	0	0	0	0	48	4800	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
実施例12	100	0	0	0	0	40	30	0	15	15	100	0	0	0	0	51	5200	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
比較例1	70	10	0	10	10	55	15	0	15	15	60	15	0	15	10	50	1570/15	5/80/5	5/80/5	5/80/5	5/80/5						
比較例2	100	0	0	0	0	20	50	0	15	15	100	0	0	0	0	50	1200	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
比較例3	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	54	1000	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
比較例4	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	23	2800	10.2	全面付着	全面付着	全面付着						
比較例5	100	0	0	0	0	55	15	0	15	15	100	0	0	0	0	54	1100	0.1未満	良好	0.1未満	良好						
比較例6	80	12	0	4	4	4	4	4	4	4	55	15	0	15	15	50	4500	2.6	付着あり	付着あり	付着あり						
比較例7	80	12	0	4	4	4	4	4	4	4	55	15	0	15	15	53	12500	4.1	付着あり	付着あり	付着あり						

【0039】〔実施例2～12、比較例1～4及び6〕
表1に示すA層、B層及びC層の各組成の材料を用い、
表1に示す各層のフィルム厚みとフィルムの総厚みにな
るようにした以外は、実施例1と同様にして各積層フィ
ルムを作製した。但し、これらの各層に、実施例1と同
様に表1中の組成物100質量部に対し、実施例1と同
様の酸化防止剤を各0.1質量部配合した。これらのフィ

ルムについて、結晶化度、フィルムインパクト及び離型
性を評価した。得られた結果を表1に示す。〔比較例
5〕SPS100質量部に、実施例1と同様の酸化防止
剤を各0.1質量部配合し、実施例1と同様にしてフィ
ルム厚み100μmのフィルムを得た。これを比較例5積
層フィルムとして、実施例1と同様の評価をした。得ら
れた結果を表1に示す。

〔比較例7〕表1のA層欄に示す組成物とポリ(4-メチルペンテン-1)(三井化学製、「MX0002」)を共押出してフィルムを作製した以外は実施例1と同様に行った。但し、A層欄に示す組成物には、実施例1と同様な酸化防止剤を各0.1質量部配合した。結果を表1に示す。

【0040】

【発明の効果】本発明の積層フィルムは、耐熱性、環境適性に優れるとともに、離型性及び靱性が共に優れる。したがって、本発明の積層フィルムは、プリント基板製

造などに用いられる離型フィルムとして有効である。

【図面の簡単な説明】

【図1】離型性試験のために、ステンレス板、試験フィルム、酸化銅張樹脂板を重ねた模式図である。

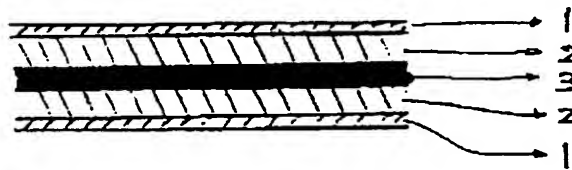
【符号の説明】

1: ステンレス板(表面粗さ: 1 μ m以下、バフ研磨)

2: 試験フィルム

3: 酸化銅張樹脂板

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

C08L 53/02

識別記号

FI

C08L 53/02

テームコード(参考)

Fターム(参考) 4F071 AA12 AA18 AA22 AA75 AF26
AF45 AH19 BA01 BB06 BC01
4F100 AK01A AK01B AK01C AK01D
AK01E AK03C AK03D AK03E
AK12A AK12B AK12C AK12D
AK12E AK73 AL09A AL09B
AL09C AL09D AL09E BA25
EH20 EH20Z GB43 JA11A
JA11B JA11C JA11D JA11E
JB16A JB16B JB16C JB16D
JB16E JJ03 JL14 YY00A
YY00B YY00C YY00D YY00E
4J002 AC08Y BB03X BC04W BC05Z
BP01Y GF00